Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 4, Oct- Nov 2018, p.617-628

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 4، مهر - آبان 1397، ص. 628-617

اثر غلظت‌های مختلف پکتین بر پایداری رنگ و آنتوسیانین‌های زرشک سیاه(*B. cratagina*) در سیستم مدل پاستیل میوه‌ای

محمد فرهادی[1]- مهران اعلمی[2*]- یحیی مقصودلو[2]- محمدرضا عطارودی[3]

تاریخ دریافت: 1393/06/01
تاریخ پذیرش: 1393/10/14

چکیده

گونه‌های زرشک به ویژه زرشک سیاه (*B. cratagina*) حاوی مقادیر زیادی آنتوسیانین بوده و می‌توانند جایگزین مناسبی برای رنگ‌های سنتزی محسوب شوند. در این پژوهش اثر درصدهای مختلف پکتین سیب با درجه استری بالا بر پایداری آنتوسیانین‌ها و رنگ ظاهری عصاره زرشک سیاه طی نگهداری در سیستم مدل پاستیل میوه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. اختلاف آماری معناداری در سطح (P<0/05) بین پارامترهای رنگی (L*،a*،b*،C* و h°) و میزان آنتوسیانین در نمونه‌های حاوی پکتین و نمونه فاقد پکتین به‌دست آمد. با افزایش درصد پکتین مقادیر پارامترهای،a*، L* ،C* و میزان آنتوسیانین نمونه‌ها افزایش یافت. طی 30 روز نگهداری در محیط تاریک (20±0/5°C) تخریب آنتوسیانین‌ها و پارامترهای رنگی L*، a* وb* از معادله سینتیکی درجه اول پیروی کردند در حالی که تغییرات کلی رنگ نمونه‌ها ا(ΔE*) از معادله درجه صفر پیروی کرد. نمونه‌های حاوی 2 درصد پکتین بیشترین پایداری رنگ و آنتوسیانین‌ها را طی نگهداری، داشت. در تمام نمونه‌ها همبستگی معناداری (P<0/05) بین تخریب آنتوسیانین‌ها و پارامترهای رنگی L*، a*،b* و ΔE* در طی نگهداری به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی:آنتوسیانین، پارامترهای رنگی، پاستیل، پکتین، زرشک سیاه

مقدمه

آبنبات‌ها یا شیرینی‌های صمغی، شامل گروه زیادی از فرآورده‌های قنادی شامل ژله‌ها، پاستیل‌ها و غیره هستند که در آنها با استفاده از عامل ژل‌دهنده‌ای نظیر پکتین، نشاسته و به‌ویژه ژلاتین بافت ایجاد می‌گردد. پاستیل‌ها از دیرباز مورد پسند طیف وسیعی از مصرف‌کنندگان به‌ویژه کودکان بوده است (Dou-blier & Cuvelier 1996; Izzo et al., 1995). علاوه بر آروما، بافت، مزه و رنگ یکی از مهم ترین فاکتورهای کیفی پاستیل‌ها محسوب می‌شود، زیرا علاوه بر زیبایی محصول در ارزیابی کیفیت آن نیز نقش دارد. رنگ‌های سنتزی به دلیل پایداری بالایی که به نور، حرارت و اکسیژن دارند در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از این رنگ‌ها دارای اثرات سمی هستند. همچنین گزارش شده که مصرف آنها رنگ بر رفتار کودکان تاثیر می‌گذارد مثلا باعث ایجاد اختلال بیش‌فعالی با نقص توجه[4](ADHD) می‌شوند (McCann *et al.*, 2007). بنابراین رنگ‌های سنتزی به‌طور فزاینده‌ای در حال جایگزینی با رنگ‌های طبیعی هستند (Maier *et al.*, 2009). گروه‌های اصلی رنگ‌های طبیعی شامل آنتوسیانین‌ها، بتاسیانین‌ها، کاروتنوئیدها ،کورکومیدها و کلروفیل‌ها هستند. در بین این رنگدانه‌ها توجه زیادی معطوف به آنتوسیانین‌ها است به دلیل اینکه تنوع رنگی آنها در طبیعت بسیار گسترده بوده و ایجاد رنگ‌های جذابی می‌کنند. علاوه بر این آنتوسیانین‌ها دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالایی بوده (Malien-Aubert *et al.*, 2001) و نقش مهمی در جلوگیری از بیماری‌های عصبی، قلبی- عروقی، سرطان و دیابت دارند (Konczak & Zhang 2004).

زرشک‌ها (*Berberis. species.*) گروه بزرگی از درختچه‌های خاردار همیشه سبز هستند که قسمت‌های مختلف آنها شامل ریشه، برگ، پوست و میوه از گذشته‌های دور در ایران به‌عنوان دارو استفاده می‌شده است. ایران بزرگترین تولیدکننده زرشک بی‌دانه

1 و 2- به‌ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه منابع طبیعی و کشاورزی گرگان، گرگان.
3- مربی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
(*مسئول مکاتبات: Email: aalami@yahoo.com)

DOI: 10.22067/ifstrj.v1395i0.38628

4 Attention-deficit hyperactivity disorder

(*B.vulgaris*) در دنیا است. علاوه بر ایـن گونـه، سـایر گونـه‌هـای وحشی و دانه‌دار در نقـاط مختلـف کشـورمان بـه‌طـور خـودرو رشـد می‌کنند. زرشک زالزالکی (*B.cratagina*) یکی از این گونه‌هـا بـوده که به زرشک سیاه در ایران معروف است. رنگ میوه‌های این زرشک بین بنفش تیره تا سیاه متغیر بوده و در اواخر تابستان و اوایـل پـائیز رسیده شده و برداشت می‌شوند. این گونه در قسمت‌های مخلف ایران از جمله تهران، گچسر، البرز، کرج، رامیـان، کنـدلوس، شهرسـتانک، خراسان، قزوین، طالقان، فیروزکوه، و احتمالا بیرجند در مناطق خنگ و سلم‌آباد دیده می‌شود. در برخی کشورهای مجـاور نیـز از جملـه در ترکیـه، ارمنسـتان و جنـوب ترکمنسـتان مـی‌رویـد (آزادی، 1389). فرهادی و همکاران(1393) گزارش کردند کـه در مقایسـه بـا سـایر گونه‌های زرشک، زرشک زالزالکی حاوی مقـادیر بـالای آنتوسـیانین بوده که می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای رنگ‌هـای سـنتزی مطـرح باشد. با این وجود، کاربرد موفقیت‌آمیز ایـن رنگدانـه‌هـا بسـتگی بـه افزایش پایداری آنها دارد. بنابراین مطالعات زیادی در زمینه اثر ساختار آنتوسیانین‌ها، pH، دما، نور و واکنش با ترکیبات مـاده غـذایی نظیـر قندها، کوپیگمنت‌ها و آسکوربیک اسید بر روی پایداری آنتوسیانین‌ها انجـام شـده اسـت (Cavalcanti *et al.*, 2011). همچنـین اخیـراً مشخص شده است که برخی از هیدروکلوئیـدها بـه‌خصـوص پکتـین می‌توانند پایداری آنتوسیانین‌ها را در سیستم‌های ژلی افزایش دهند.

Buchweit و همکاران (2013) گزارش کردنـد کـه پکتـین بـه‌طـور معناداری باعث پایداری آنتوسیانین‌های کارنت سیاه[1] در سیستم ژلی حاوی پکتین می‌شود. Maier و همکاران (2009) بیـان کردنـد کـه پکتین در مقایسه با ژلاتین، آنتوسـیانین‌هـای عصـاره انگـور را طـی نگهداری در سیستم مدل ژله، بهتر حفظ می‌کنـد. Hubbermann و همکاران (2006) پیوستگی بین مولکولی بین گروه‌هـای کربوکسـیل پکتین و آنتوسـیانین‌هـا را عامـل بهبـود پایـداری آنتوسـیانین‌هـا در سیستم‌های حاوی پکتین بیان کردند. با توجه به اینکه مطالعـه‌ای در مورد اثر پکتین بر آنتوسیانین‌های زرشک سیاه در منابع وجود نـدارد، لذا در این پژوهش اثر درصدهای مختلف پکتین برسـینتیک تخریـب آنتوسیانین‌ها و پارامترهای رنگی (L^*،a^*،b^* و ΔE^*) عصاره زرشک سیاه در سیستم مدل پاستیل میوه‌ای مورد بررسی قرا رگرفت.

مواد و روش‌ها

میوه رسیده گونه زرشـک سـیاه از منطقـه قوشـخانه شهرسـتان شیروان جمع‌آوری شد. در آزمایشگاه میوه‌های خیلی رسیده و صـدمه دیده جدا شد و سپس نمونه‌های سالم، در بسته‌های پلی‌اتیلنی ذخیره و تا زمان انجام آزمایش‌ها در 18- درجه سانتی‌گراد نگهداری شـدند.

1 Black currant

در این پژوهش از شکر (شرکت قند شیروان)، ژلاتین گرانولی نوع B (بلوم260-240 شرکت دارویی فرآورده‌های حلال، قـزوین)، پکتـین تجاری (Yantai Andre Pectin) با درجه استری ٪60-56، گلـوکز مایع تهیه شده بـا روش اسـیدی DE40 (دکسـتروز ایـران، تهـران) استفاده شد. سایر مواد شیمیایی نیز با درجه تجزیه‌ای از شرکت مرک خریداری شدند.

آماده‌سازی پاستیل میوه‌ای

میوه‌های زرشک به مدت 12 ساعت در دمای 4 درجه سانتی‌گراد رفع انجماد شده سپس توسط دستگاه پرس دستی، عصاره‌گیری و بـا استفاده از صافی پارچه‌ای صاف شدند. پاستیل‌ها طبق روش Demars & Zeigler (2001) تهیه شد. ابتدا ژلاتین (6گرم) و پکتین (درصـد پکتین بین 2-0 درصد وزنی/ وزنی متغیر بود) به‌صورت خشک با هم مخلوط شده و سپس مخلوط حاصل در آب مقطر حل گردید. مخلوط حاصل به‌منظور شفاف شدن و خارج کردن حباب‌های هـوا در حمـام آب گرم قرار داده شد (70 درجه سانتی‌گراد). محلول قندی از مخلوط کردن 30 گرم شکر، 25 گرم گلوکز مایع (بریکس 80) و 10 گرم آب به‌دست آمد. این محلـول را روی همـزن مغناطیسـی در دمـای 115 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 دقیقه حرارت داده تا به بریکس 80 برسد. محلول قندی پس از سرد شدن در دمای زیر 100 درجه سـانتی‌گـراد به محلول ژلاتینی اضافه شده و عمـل اخـتلاط بـرای دسـت آمـدن محلول یکدست ادامه پیدا کرد. پس از اختلاط کامل محلول، عصـاره زرشک به میزان 10 درصد وزنی/ وزنی در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به محلول اضافه و به آرامی مخلوط شد. در مرحلـه آخـر مخلـوط در قالب‌های پلاستیکی ریخنه شده و به منظور بستن ژل، به مـدت 24 ساعت در دمای 4 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس به مـدت 24 ساعت، در دمای 25 درجه سانتی‌گراد بـا اسـتفاده از هـوای سـرد تـا فعالیت آب 0/6 خشک شدند. با توجه به اینکه پس از افزودن عصاره زرشک pH محلول به 2/98 کاهش پیدا کرد نیازی به افزودن اسـید سیتریک نبود.

خواص فیزیکوشیمیایی عصاره زرشک:

بـریکس عصـاره توسـط رفراکتومتردسـتی، pH توسـط pHمتـر دیجیتالی (Metrohmlab) ماده خشک و اسـیدیته بـر اسـاس روش ذکر شده برای آبمیـوه‌جـات، توسـط موسسـه اسـتاندارد و تحقیقـات صنعتی ایران به‌شماره 2685 اندازه‌گیری شدند. میزان آنتوسیانین‌های عصاره بر طبق روش pH افتراقی انجام گردید (Lee *et al.*, 2007).

اندازه‌گیری آنتوسیانین‌ها در نمونه‌های پاستیل

جهت استخراج آنتوسیانین‌ها از نمونه‌های پاسـتیل از روش Kalt

و همکاران(1999) با اندکی اصلاحات استفاده شد. 5 گرم پاستیل خرد شده با 25 میلی‌لیتر اتانول (95%) اسیدی شده با اسید کلریدریک(37%) به نسبت 0/1 درصد حجمی/ حجمی مخلوط و تا دمای 40 درجه سانتی‌گراد جهت رسوب ژلاتین حرات داده شد. مخلوط حاصل به مدت 16 ساعت در محیط تاریک قرار گرفت و سپس توسط کاغذ صافی واتمن شماره 3 صاف شد. عصاره حاصل جهت به‌دست آمدن طول موج ماکزیمم با بافر کلرید پتاسیم(pH= 1) رقیق و طیف جذبی آن در دامنه 700-300 نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Shimadzu ،UV-160A) ترسیم گردید. با توجه به طیف جذبی بیشترین جذب در طول موج 515 نانومتر به‌دست آمد. میزان آنتوسیانین‌های کل نمونه‌ها بر اساس روش pH افتراقی توصیف شده توسط Lee (2005) بدین صورت محاسبه شدند که ابتدا عصاره‌های حاصل از استخراج با بافرهای کلرید پتاسیم (pH=1) و استات سدیم(pH=4/5) رقیق و جذب آنها در طول موج ماکزیمم و طول موج 700 نانومتر قرائت شد، سپس از رابطه زیر میزان آنتوسیانین‌ها بر اساس سیانیدین 3-گلیکوزید تعیین گردید.

میزان آنتوسیانین کل =A×Mw×DF×1000/ Є×L (1)

DF: فاکتور رقت

A: اختلاف بین دو جذب

$$A = (A510 - A700)pH1.0 - (A510 - A700)pH4.5$$

Mw: جرم مولکولی سیانیدین 3 -گلیکوزید (449/2 گرم/ مول)

Є: جذب مولی (26900 لیتر/ مول/ سانتی‌متر)

L: طول سل بر حسب سانتی‌متر (1 سانتی‌متر)

اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها

آنالیز رنگ نمونه‌ها مطابق با روش خلیلیان و همکاران (1389) انجام شد. از هر فرمولاسیون سه قطعه به تصادف انتخاب شد و تصاویر با دوربین (Canon Eqs100D، تایوان) و با زاویه 90 درجه (عمودی) و فرمت JPG ذخیره گردید. در مرحله بعد برای به‌دست آوردن سطوح یکسان از هر نمونه با استفاده از نرم‌افزار ImageJ تصاویر در اندازه 250×250 پیکسل جدا گردید و با فرمت BMP در فضای رنگی RGB ذخیره شدند. پارامترهای رنگی در فضای L^* a^* b^* با استفاده از نرم‌افزار ImageJ 1.40g به‌وسیله Plugin با عنوان Color-Space-Convertor استخراج شد. فاکتورهای C^*، $h°$ و ΔE^* از روابط زیر به‌دست آمد.

$$C^*= (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

$$h°=\arctan (b^*/a^*) \quad (3)$$

$$\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2] \quad (4)$$

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

کلیه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد و داده‌ها به‌صورت میانگین± انحراف معیار بیان گردید. از آنالیز رگرسیون خطی با استفاده از نرم‌افزار Slidewrite V7.0 برای به‌دست آوردن پارامترهای سینتیکی استفاده شد. اختلاف آماری معنادار در سطح 0/05 بین خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها و پارامترهای سینتیکی طی نگهداری از طریق آزمون دانکن با استفاده از نرم‌افزار SPSS16.0 انجام گردید.

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکوشیمیایی زرشک سیاه

جدول 1 برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی زرشک سیاه نشان داده شده است. اسیدیته و pH به‌ترتیب 5/63 گرم مالیک اسید/100گرم و 2/30 به‌دست آمد. فرهادی و همکاران (1391) اسیدیته و pH زرشک بی‌دانه (*B. vulgaris*) که به‌طور صنعتی در کشور کشت می‌شود را 3/85 گرم/ گرم اسید مالیک و 2/71 به‌دست آوردند. بنابراین زرشک سیاه در مقایسه با زرشک بی‌دانه اسیدیته بالاتر و pH پایین‌تری است. جدول 1 نشان می‌دهد که زرشک سیاه حاوی مقادیر بالایی آنتوسیانین است. Ozgen و همکاران (2012) میزان آنتوسیانین‌ها و ترکیبات فنلی 6 نوع زرشک وحشی کشور ترکیه را 803/6-506/7 میلی‌گرم/ لیتر به‌دست آوردند. Sood و همکاران (2010) میزان آنتوسیانین‌های زرشک وحشی کشور هند (*B. lyceum*) را 850/4 میلی‌گرم/ لیتر به‌دست آوردند. بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که زرشک سیاه یکی از منابع غنی از آنتوسیانین بوده که ضمن دارا بودن خواص سلامت بخش قابلیت کاربرد به‌عنوان رنگ طبیعی را نیز دارا می‌باشند.

جدول 1- برخی از خصوصیات فیزیکو شیمیایی عصاره زرشک سیاه

خصوصیات	مقدار
pH	2/30±0/095
اسیدیته[2]	5/63±0/370
ماده جامد محلول	18/5±0/490
آنتوسیانین[3](میلی‌گرم/لیتر)	1516/26±40/64

1-اعداد جدول به صورت میانگین ± انحراف استاندارد داده‌ها

2-گرم مالیک اسید/100گرم

3- بر اساس سیانیدین 3-گلیکوزید

میزان آنتوسیانین و پارامترهای رنگی پاستیل‌ها

در جدول 2 اثر پکتین بر میزان آنتوسیانین کل و پارامترهای رنگی پاستیل‌ها پس از خشک شدن آورده شده است. میزان آنتوسیانین نمونه‌ها با افزایش درصد پکتین در فرمولاسیون افزایش

یافته است. به‌طوری که در نمونه شاهد (بدون پکتین) میزان آنتوسیانین 49/26 میلی‌گرم/ گرم و در نمونه حاوی 2 درصد پکتین 68/46 میلی‌گرم/ گرم به‌دست آمد. این نتیجه موید این مطلب است که پکتین باعث افزایش پایداری آنتوسیانین‌ها طی آماده‌سازی و خشک شدن شده است. در مطالعات پیشین نیز علت بهبود پایداری آنتوسیانین‌ها در حضور پکتین به ایجاد پیوند هیدروفوبیکی بین این دو مولکول نسبت داده شده است که باعث ایجاد اثر کوپیگمنتاسیون ضعیفی می‌شود (Hubbermann *et al.*, 2006). کوپیگمنتاسیون پدیده‌ای است که در آن آنتوسیانین‌ها با یکدیگر و یا سایر ترکیبات آلی بی‌رنگ کندانس می‌شوند و باعث تغییر یا افزایش رنگ می‌شوند (Boulton, 2001). کوپیگمنت‌ها سیستم‌های غنی از الکترون‌های پای هستند که می‌توانند با یون فلاویلیوم که کمبود الکترون دارند متصل شوند. این اتصال آنتوسیانین را از حمله نوکلئوفیلی آب در موقعیت کربن شماره 2 (Matsufuji *et al.*, 2003) و از پراکسیداز و دی اکسید گوگرد در کربن شماره 4 (García-Viguera & Bridle, 1999) محافظت می‌کند. اختلاف آماری معناداری ($P<0/05$) بین پارامترهای رنگی (*L*،a*،b*،C و h°) در نمونه شاهد و نمونه‌های حاوی پکتین مشاهده شد. مقادیر مثبت در پارامتر *a نشان‌دهنده قرمزی و مقادیر منفی پارامتر *b بیانگر آبی بودن نمونه است. زاویه h° بر حسب صفر تا 360 درجه بیان می‌شود که در آن زاویه صفر درجه= آبی- قرمز، زاویه 90 درجه= زردی، زاویه 180 درجه= سبز و زاویه 270 درجه= آبی. پارامتر کروما (*C) نیز بیانگرشدت رنگ است (Wrolstad *et al.*, 2005). رنگ پاستیل‌ها بین سیاه (صفر درصد پکتین) تا بنفش(2 درصد پکتین) متغیر بود. طبق جدول 2 بیشترین مقدار برای پارامترهای *L*،a*،b و h° برای نمونه حاوی 2 درصد پکتین و کمترین مقدار برای نمونه فاقد پکتین به‌دست آمد. با افزایش درصد پکتین در فرمولاسیون پارامترهای *L، *a و *C به‌طور منظم افزایش پیدا کرد ولی پارامترهای *b و*h روند نامنظمی داشتند.

Maier و همکاران (2009) گزارش کردند که ژله تهیه شده از پکتین در مقایسه با ژله حاصل از ژلاتین مقدار *h بالاتری دارد. Hubbermannو همکاران (2006) اثر ترکیبی هیدروکلوئید، قند و اسید را بر پایداری رنگ کنسانتره کارنت سیاه در سیستم ژلی بررسی کردند. سیستم حاوی ژلاتین و فروکتوز پایداری رنگ پایینی را نشان دادند. این محققان گزارش کردند که میزان هیدروکسیل متیل فورفورال در نمونه‌های حاوی فروکتوز و ژلاتین طی آماده‌سازی و نگهداری به‌طور معناداری در مقایسه با سایر نمونه‌ها افزایش پیدا کرده و اثر این ماده باعث کاهش رنگ در نمونه‌ها شده است. علت افزایش مقدار هیدروکسی متیل فورفورال در نمونه‌ها به حساسیت فروکتوز به تخریب در حضور پروتئین نسبت داده شد (Belitz & Grosch 1999).

جدول 2- اثر پکتین بر آنتوسیانین کل و پارامترهای رنگی پاستیل‌ها

درصد پکتین	آنتوسیانین (میلی‌گرم/ گرم)	L*	a*	b*	C*	h°
0	49/26± 0/226[c]	1/38± 0/099[c]	6/52± 0/113[c]	-6/43± 0/070[c]	9/15± 0/098[d]	315/4± 2/135[b]
1	50/93± 0/155[c]	4/30± 0/127[b]	8/53± 0/056[b]	-4/25± 0/101[a]	9/53± 0/155[c]	386/47± 2/856[a]
1/5	54/27± 0/244[b]	4/48± 0/091[b]	11/03± 0/114[a]	-4/40± 0/118[a]	11/88± 0/296[b]	381/75± 3/945[a]
2	68/46± 0/296[a]	5/44± 0/100[a]	11/48± 0/128[a]	-5/82± 0/094[b]	12/87± 0/240[a]	388/86± 2/700[a]

سینتیک تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری

مطالعات پیشین نشان داده که تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری از معادله سینتیکی درجه اول پیروی می‌کند(Wang and Xu 2007; Alighourchi and Barzegar 2009; Buchweitz *et al.* 2013). این معادله از طریق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$Ct= C0 \exp(-kt) \quad (5)$$

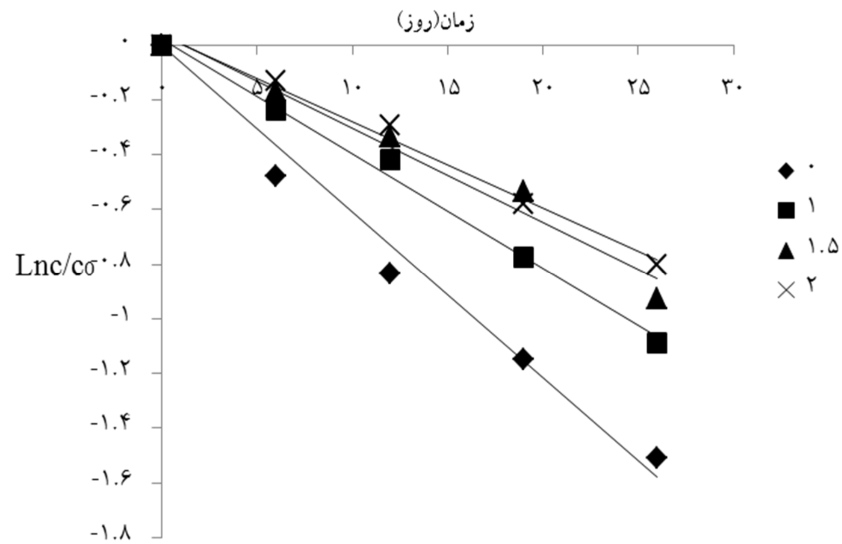
در این معادله C_0 و C_t میزان آنتوسیانین‌ها در زمان اولیه و بعد از نگهداری به مدت t روز و k_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول است. نیمه عمر ($t_{1/2}$) زمانی که لازم است تا آنتوسیانین‌ها به 50 درصد مقدار اولیه برسند، براساس معادله زیر محاسبه شد.

$$t_{1/2}=-\ln 0.5/k \quad (6)$$

ضریب تبیین بالا (0/988-0/900) به‌دست آمده از برازش معادله درجه اول و رابطه خطی به‌دست آمده در شکل 1 بیانگر این است که تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری در همه نمونه‌ها از معادله درجه اول پیروی می‌کند. پارامترهای سینتیکی برازش شده از معادله فوق در جدول 3 نشان داده شده است. مطابق با جدول 3 با افزایش درصد پکتین در نمونه‌ها ثابت سرعت واکنش (k1) کاهش و زمان نیمه عمر ($t_{1/2}$) افزایش پیدا کرده است. زمان نیمه عمر آنتوسیانین‌ها پس از 30 روز نگهداری برای نمونه‌های حاوی صفر، 1، 1/5 و 2 درصد پکتین به‌ترتیب 11/46، 17/80، 18/78 و 20/15 روز محاسبه شد. اختلاف آماری معناداری در سطح ($P<0/05$) بین ثابت سرعت واکنش و زمان نیمه عمر فرمولاسیون‌های مختلف مشاهده شد. این نتایج نشان می‌دهد که پایداری آنتوسیانین‌های عصاره زرشک سیاه در سیستم مدل پاستیل میوه‌ای طی نگهداری با افزایش درصد پکتین به‌طور معناداری افزایش پیدا کرده است. Buchweitz و همکاران (2013) اثر انواع پکتین بر پایداری آنتوسیانین‌های عصاره توت‌فرنگی طی 18

هفته نگهداری دردمای 20 درجه سانتی‌گراد را در یک سیستم مدل بررسی کردند. یافته‌های آنها نشان داد که میزان کاهش آنتوسیانین‌ها به ترتیب ۹۰/۷، 83/9، 79/8 و 87/3 درصد برای نمونه شاهد و نمونه‌های حاوی پکتین چغندرقند، سیب و لیمو بود.

1-اعداد جدول به‌صورت میانگین ± انحراف استاندارد داده‌ها
2- میانگین دارای حروف مشترک دارای اختلاف آماری معنی‌داری نیستند (P<0/05).



شکل 1- سینتیک تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری در نمونه‌های مختلف پاستیل

بنابراین در مقایسه با نمونه شاهد، نمونه‌های حاوی پکتین چغندرقند و سیب پایداری آنتوسیانین‌ها را افزایش داده‌اند در صورتی‌که تاثیر پکتین لیمو ناچیز بوده است. همچنین این محققان گزارش کردند که منبع پکتین تاثیر معناداری بر پایداری آنتوسیانین‌ها دارد ولی اثر درجه استری و درجه آمیدی ناچیز است. Maier و همکاران (2009) بیان کردند که آنتوسیانین‌های عصاره انگور در سیستم ژله پکتین در مقایسه با ژلاتین طی 18 هفته نگهداری بهتر حفظ شدند که مطابق با یافته‌های حاصل در این پژوهش است.

میزان تخریب آنتوسیانین ها پس از 30 روز نگهداری در محیط تاریک به ترتیب 77/96، 67/69، 66/39 و 63/41 درصد برای نمونه‌های حاوی صفر، 1 ، 1/5 و 2 درصد پکتین محاسبه شد. آنتوسیانین‌ها طی نگهداری پلیمریزه می‌شوند (Ochoa *et al*., 1999). افزایش پلیمریزاسیون و مطابق با آن کاهش آنتوسیانین‌های منومری به دلیل فعالیت آنزیمی باقیمانده و کندانس شدن آنتوسیانین‌ها با ترکیبات فنلی می‌باشد (Brownmiller *et al*., 2008). Hellstroma و همکاران (2013) گزارش کردند که پایداری آنتوسیانین‌ها طی نگهداری تحت تاثیر نوع عصاره، نوع آنتوسیانین و دمای نگهداری می‌باشد. بنابراین نگهداری پاستیل‌های حاوی عصاره زرشک در دمای پایین می‌تواند به بهبود پایداری آنها کمک کند.

سینتیک تخریب رنگ طی نگهداری

زمان نگهداری اثر معناداری بر رنگ نمونه‌های پاستیل داشت. جهت بررسی کیفی رنگ با روش سیستماتیک علاوه بر اندازه‌گیری آنتوسیانین‌ها، ارزیابی رنگ ظاهری نیز ضروری است (Wrolstad *et al*. 2005). معمولا اندازه آنتوسیانین‌ها به روش اسپکتروفتومتری انجام می‌شود که وقت‌گیر است علاوه بر این مشخص شده است که نابودی رنگ الزاما با اندازه‌گیری آنتوسیانین‌ها مشخص نمی‌شود. به عبارت دیگر رنگ ظاهری فرآورده که با اندازه‌گیری پارامترهای L*،a*،b*،C*، h° و ΔE* بیان می‌شود به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک روش سریع برای تغییرات رنگ طی نگهداری مورد استفاده قرار می‌گیرد. (Alighourchi & Barzegar, 2009; Jimenez-Aguilar *et al*., 2011; Holzwarth *et al*., 2013).

در این مطالعه تغییر در پارامترهای رنگی با هر دو معادله سینتیکی درجه صفر و درجه اول برازش شد.

$$C_t= C_0 +k_{0.} t \quad (6)$$

در این معادلات C_0 و C_t پارامترهای رنگی در زمان اولیه و بعد از نگهداری به مدت t دقیقه و k_1 و k_0 به‌ترتیب ثابت سرعت واکنش درجه اول و ثابت سرعت واکنش درجه صفر می‌باشند. ضریب تبیین(R^2) به‌عنوان شاخص، برای انتخاب بهترین معادله مورد استفاده

قرار گرفت. آنالیز رگرسیون نشان داد که پارامتر ΔE^* از معادله درجه صفر و پارامترهای L^*، a^* و b^* از معادله درجه اول پیروی می‌کنند. پارامترهای C^* و h° به دلیل نوسان طی نگهداری، ضریب تبیینی پایینی را نشان دادند. پارامترهای سینتیکی مربوط به این پارامترها در جدول 4 آورده شده است.

جدول 3- پارامترهای سینتیکی تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری

غلظت پکتین	k^3 (1/دقیقه) ($\times10^3$)	$t_{1/2}$ (روز)[4]	R^2
0	60/48± 1/103[a]	11/46± 0/242[d]	0/988
1	38/93± 1/895[b]	17/80± 0/325[c]	0/973
1/5	36/91± 1/315[c]	18/78± 0/382[b]	0/900
2	34/44± 0/989[d]	20/12± 0/566[a]	0/932

1-اعداد جدول به‌صورت میانگین± انحراف استاندارد داده‌ها

2- میانگین دارای حروف مشترک دارای اختلاف آماری معنی‌داری نیستند (P< 0/05)

3- ثابت سرعت واکنش

4- زمان نیمه عمر

جدول 4- پارامترهای سینتیکی مربوط به تغییرات فاکتورهای رنگی نمونه‌ها

پارامتر رنگی	درصد پکتین	معادله درجه صفر		معادله درجه اول	
		k_0[3] (میلی گرم/لیتر.روز)	R^2	k_1 (1/روز)	R^2
	0	0/657± 0/057[a]	0/924	0/112± 0/018[a]	0/943
	1	0/642± 0/074[a]	0/876	0/066± 0/011[b]	0/936
L*	1/5	0/587± 0/048[b]	0/931	0/062± 0/013[b]	0/951
	2	0/532± 0/064[c]	0/868	0/051± 0/010[c]	0/937
	0	0/496± 0/040[a]	0/932	0/044± 0/012[a]	0/900
	1	0/461± 0/030[b]	0/952	0/036± 0/010[b]	0/966
a*	1/5	0/413± 0/049[c]	0/870	0/029± 0/011[c]	0/901
	2	0/378± 0/066[d]	0/800	0/027± 0/009[d]	0/924
	0	0/657± 0/029[a]	0/916	0/111± 0/021[a]	0/930
	1	0/642± 0/030[a]	0/921	0/073± 0/013[c]	0/923
b*	1/5	0/587± 0/016[b]	0/920	0/076± 0/015[b]	0/906
	2	0/532± 0/030[c]	0/938	0/072± 0/014[c]	0/958
	0	0/558± 0/012[a]	0/997	0/042± 0/009[a]	0/984
ΔE*	1	0/524± 0/031[b]	0/981	0/038± 0/007[c]	0/969
	1/5	0/525± 0/034[b]	0/976	0/040± 0/010[b]	0/964
	2	0/462± 0/011[c]	0/996	0/037± 0/009[c]	0/966

1-اعداد جدول به صورت میانگین ± انحراف استاندارد داده‌ها

2- میانگین دارای حروف مشترک دارای اختلاف آماری معنی‌داری نیستند(P< 0/05)

3- ثابت سرعت واکنش درجه صفر

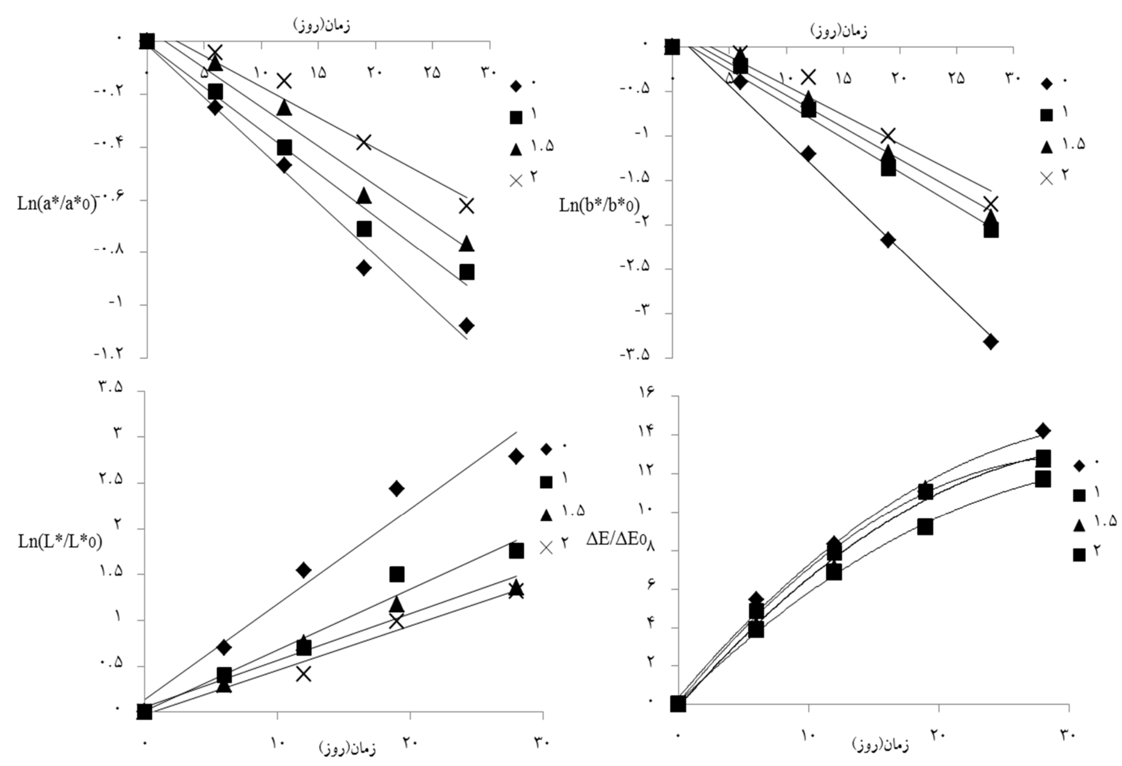
4- ثابت سرعت واکنش درجه اول

تغییرات آماری معناداری طی نگهداری در پارامترهای رنگی L^*، a^*، b^* و ΔE^* در همه نمونه‌ها مشاهده شد که می‌تواند تاییدی بر تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری باشد. میزان این تغییرات در نمونه حاوی 2 درصد پکتین کمتر بود. Maier و همکاران (2009) نیز گزارش کردند که تغییرات پارامتر ΔE طی نگهداری در ژله حاوی ژلاتین بیشتر از ژله حاصل از پکتین است. تغییرات در فاکتورهای رنگی نمونه‌های پاستیل طی نگهداری، در شکل 2 نشان داده شده است. پارامتر L^* طی زمان نگهداری در تمام نمونه‌ها افزایش یافت. افزایش این پارامتر را می‌توان شاخصی از تخریب رنگ و تخریب آنتوسیانین‌ها در نظر گرفت.(Jimenez-Estupinan *et al.*, 2011).

Aguilar و همکاران(2011) گزارش کردند که پارامتر *L پودر خشک شده زغال اخته طی 4 هفته نگهداری افزایش یافته است. با افزایش درصد پکتین در نمونه‌های پاستیل ثابت سرعت واکنش درجه اول برای پارامتر *L طی نگهداری کاهش پیدا کرد. بعد از 30 روز نگهداری فاکتور *b با ثابت سرعت واکنش 0/111، 0/073، 0/076 و 0/072 1/روز برای نمونه‌های حاوی صفر، 1، 1/5 و 2 درصد پکتین کاهش پیدا کرد. کاهش این پارامتر به معنای افزایش ته رنگ آبی نمونه‌ها است. Skerede (1985) نیز کاهش در فاکتور *b شربت کارنت سیاه طی نگهداری را گزارش کرده است. Mahdavee Khazaei و همکاران (2014) نیز بیان کردند که پارامتر*b آنتوسیانین‌های میکروانکپسوله شده گلبرگ زعفران طی 10 هفته نگهداری کاهش یافته است. طبق جدول 4 بعد از پایان زمان نگهداری بیشترین پارامتر *a برای نمونه 2 درصد پکتین و کمترین مقدار برای نمونه صفر درصد پکتین به‌دست آمد.

Hubbermann و همکاران (2006) گزارش کردند که طی نگهداری طولانی مدت کنسانتره کارنت سیاه پکتین باعث افزایش پایداری پارامتر *a شده است. گرچه پارامتر *a طی نگهداری در تمام نمونه‌ها کاهش پیدا کرد (51/42 -10/ 66 درصد) ولی میزان کاهش این فاکتور در مقایسه با فاکتور *b (85/26- 96/38 درصد) کمتر بود.

Alighourchi و Barzegar گزارش کردند که *a آب انار بازساخته طی نگهداری در دمای4، 20 و 37 درجه سانتی‌گراد به طور معناداری کاهش پیدا کرده است. این محققان کاهش این پارامتر را به تخریب و پلیمریزاسیون آنتوسیانین‌ها و همچنین تخریب رنگ قرمز عصاره انار بازساخته طی نگهداری، نسبت داده‌اند. یکی از بهترین پارامترها برای توصیف تغییرات رنگ طی نگهداری تغییرات کلی رنگ (ΔE) است. دلیل این امر این است که این فاکتور ترکیبی از پارامترهای *L، *a، *b است (Ibarz *et al*. 1999). پارامتر ΔE طی نگهداری در همه نمونه‌ها افزایش یافت (شکل 2).



شکل2- سینتیک تغییرات پارامترهای رنگی نمونه‌های پاستیل طی نگهداری الف) *a ب) *b ج) *L ود) *ΔE.

بر اساس ضریب تبیین محاسبه شده(0/997- 0/981) تغییرات این پارامتر طی نگهداری در تمام نمونه‌ها از معادله درجه صفر پیروی کرد. ثابت سرعت واکنش پارامتر ΔE، 0/462-0/558 میلی‌گرم/ لیتر. روز برای نمونه‌های حاوی 2- صفر درصد پکتین به‌دست آمد. این نتیجه نشان‌دهنده این است که تغییرات رنگ در نمونه بدون پکتین بیشتر از سایر نمونه‌ها بوده است. Maier و همکاران (2009) نیز پارامتر ΔE را برای ژله حاوی ژلاتین بیشتر از پکتین پس از 16 روز نگهداری به‌دست آوردند. بعد از پایان زمان نگهداری ΔE، 22/17،

21/55، 20/19 و 19/72 برای نمونه‌های حاوی صفر، 1، 1/5 و 2 درصد پکتین محاسبه شد. -ΔE* بالاترنشانه‌ای از تغییرات رنگ بیشتر طی نگهداری است (Maskan 2006). علاوه بر این تغییرات رنگ بالاتر از 10 (ΔE*>10) بیانگر این است که تخریب آنتوسیانین‌ها به‌راحتی توسط چشم قابل تشخیص است (Gonnet 2001).

همبستگی بین میزان آنتوسیانین و پارامترهای رنگی نمونه‌ها

طی زمان نگهداری پارامترهای a* وb* کاهش و پارامترهای ΔE و L* افزایش یافت. وابستگی پارامترهای رنگی با میزان آنتوسیانین‌ها طی نگهداری از طریق رابطه خطی معادله 7 مورد بررسی قرار گرفت: β_1 و β_2 ضرایب معادله هستند.

(7) (پارامترهای رنگی) = β_1 (میزان آنتوسیانین) + β_2

همانطور که در جدول 5 نشان داده شده است تخریب آنتوسیانین‌ها طی نگهداری، همبستگی منفی بالایی با پارامترهای L* (0/803-0/940) و ΔE^* (0/952-0/997) و همبستگی مثبت بالایی با پارامترهای a* (0/844-0/964) و b* (0/852-/982) نمونه‌ها دارد. با توجه به این نتایج می‌توان پیشنهاد کرد که اندازه‌گیری پارامترهای رنگی به‌ویژه ΔE می‌تواند راه مناسبی برای ارزیابی میزان آنتوسیانین‌ها در میوه‌ها و فرآورده‌های آنها طی نگهداری باشد. فایده این روش این است که علاوه بر این که ساده و غیرتخریبی است برای کنترل کیفیت آنی فرآورده نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (Alighourchi & Barzegar, 2009; Kara& Erçelebi, 2013).

جدول 5- همبستگی بین پارامترهای رنگی و میزان آنتوسیانین‌ها طی نگهداری

پارامتر رنگی	درصد پکتین	β_1	β_2	R^2 [1]
L*	0	-0/413	20/52	0/803
	1	-0/520	29/862	0/887
	1/5	-0/428	27/980	0/890
	2	-0/363	29/211	0/940
a*	0	0/306	-6/891	0/895
	1	0/337	-9/011	0/964
	1/5	0/310	-7/262	0/844
	2	0/265	-17/160	0/862
b*	0	0/208	16/132	0/825
	1	0/288	-18/941	0/982
	1/5	0/259	-19/310	0/870
	2	0/197	-19/312	0/931
ΔE*	0	-0/411	28/221	0/997
	1	-0/533	36/434	0/957
	1/5	-0/592	40/061	0/959
	2	-0/398	35/940	0/952

1-اعداد جدول به صورت میانگین± انحراف استاندارد داده‌ها

2- میانگین دارای حروف مشترک دارای اختلاف آماری معنی‌داری نیستند (p< 0/05)

3- ثابت سرعت واکنش درجه صفر

نتیجه‌گیری

زرشک سیاه (*B.cratagina*) یکی از منابع غنی از آنتوسیانین است که می‌تواند به‌عنوان رنگ طبیعی در فرآورده‌های غذایی نظیر پاستیل مورد استفاده قرار گیرد. پکتین پایداری آنتوسیانین‌ها را طی آماده‌سازی و خشک کردن افزایش داده و با افزایش مقدار آن پارامترهای a*، L* و C* نمونه‌ها افزایش یافت. تخریب آنتوسیانین پاستیل‌ها طی نگهداری از معادله سینتیکی درجه اول پیروی کرد. پایداری آنتوسیانین‌ها طی نگهداری به‌طور معناداری با افزایش درصد پکتین نمونه‌ها افزایش پیدا کرد. ΔE* وL* نمونه‌ها طی زمان نگهداری طبق معادله سینتیکی درجه اول افزایش یافت در حالی که پارامترهای a* و b* مطابق با معادله درجه صفر کاهش یافتند. میزان تخریب پارامترهای رنگی و میزان آنتوسیانین‌ها در نمونه فاقد پکتین بیشتر از بقیه نمونه‌ها به‌دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که

واکنش الکترواستاتیکی بین کاتیون فلاویلیوم آنتوسیانین‌ها و گروه کربوکسیلیک یونیزه شده پکتین باعث افزایش پایداری آنتوسیانین‌ها طی نگهداری شده است. با این حال مطالعات بیشتری در زمینه بررسی منبع و نوع پکتین بر پایداری آنتوسیانین‌های زرشک سیاه در سیستم‌های مدل ضروری به‌نظر می‌رسد. همبستگی بالای به‌دست آمده بین پارامترهای رنگی و میزان آنتوسیانین نمونه‌ها طی نگهداری نشان‌دهنده این مطلب است که این پارامترها به‌عنوان ابزاری برای پیش‌بینی میزان آنتوسیانین‌ها طی نگهداری می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

منابع

آزادی،ر.، 1388. فلور ایران تیره زرشک. موسسه تحقیقات و جنگلها و مراتع کشور.

خلیلیان، ص.، شهیدی، ف.،الهی، م و محبی، م. 1389. بررسی فرمولاسیون پاستیل طالبی با تکیه بر ویژگی های حسی و بررسی تغییرات رنگ آنها طی مدت زمان نگهداری با استفاده از روش پردازش تصویر، نوزدهمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی ایران.

فرهادی،م.، وریدی، م.ج.، وریدی،م. و شهیدی، ف. 1393. بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی سه گونه زرشک بومی ایران، مجله پژوهش‌های صنایع غذایی تبریز، 24، 76-63.

Ahmed, J., Shivhare, U.S. and Raghavan, G.S.V., 2004, Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of plum puree. *European Food Research and Technology*, 218: 525–528.

Ahrendt, L., 1961, Berberis and Mahonia, a taxonomical revision. *Bot J Linn Soc*, 57:401–410.

Alighourchi, H., & Barzegar, M., 2009, some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage. *Journal of Food Engineering*, 90: 179–185.

AOAC 2005.Association of Official Analytical Chemistry, 17th Ed., AOAC, *Washington*, DC

Arena, E., Fallico, B., & Maccarone, E., 2000, Influence of carotenoids and pulps on the color modification of blood orange juice. *Journal of Food Science*, 65: 458–460.

Belitz, H-D. & Grosch, W., 1999, Food Chemistry, 2nd edn.Springer, *Berlin Heidelberg* New York.

Boulton, R. B. 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52:67-87.

Brownmiller, C., Howard, L. R., & Prior, R. L., 2008, Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric colour, and antioxidant capacity of processed blueberry products. *Journal of Food Science*, 5: 72-79.

Buchweitz, M., Speth, M., Kammerer, D.R., & Carle, R., 2013, Impact of pectin type on the storage stability of black currant (Ribes nigrumL.) anthocyanins in pectic model solutions. *Food Chemistry*, 139:1168–1178.

Buchweitz, M., Speth, M., Kammerer, D.R., & Carle, R., 2013, Stabilisation of strawberry (Fragaria x ananassaDuch.) anthocyanins by different pectins. *Food Chemistry*, 141: 2998–3006.

Cam, M., Hisil, Y. and Durmaz, G., 2009, Classification of eight pomegranate juices based on antioxidant capacity measured by four methods. *Food Chemistry*, 112:721–726.

Cavalcanti, R. N., Santos, D. T., & Meireles, M. A. A., 2011, Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems—an overview. *Food. Research International*, 44: 499-509.

Demars, L.L., & Zeigler G.R., 2001, Texture and structure of gelatin/pectin –based gummy confections. *Hydrocolloids*, 15: 643-653.

Doublier, J. L., & Cuvelier, G., 1996, Gums and Hydrocolloids: functional aspects. In A.-C. Eliasson (Ed.), Carbohydrates in food .pp. 283–318, New York: Basel, Marcel Dekker.

Estupinan, D.C., Schwartz, S.J., & Garzon, G.A., 2011, Antioxidant activity, total phenolics content, anthocyanin, and color stability of isotonic model beverages anthocyanin products. *Trends in Food Science Technology*, 16: 423–428.

García-Viguera, C., & Bridle, P. 1999. Influence of structure on colour stability of anthocyanins and flavylium salts with ascorbic acid. *Food Chemistry*, 64: 21-26.

Gonnet J. -F., 2001, Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited. 3: A further description using CIELAB differences and assessment of matched colours using CMC model. *Food Chemistry*, 63: 409−415.

Guichard, E., Issanchou, S., Descourvieres, A., & Etievant, P., 1991, Pectin concentration, molecular weight and degree of esterification: influence on volatile composition and sensory characteristics of strawberry jam. *Journal of Food Science*, 56: 1621–1627.

Hellstrom, J., Mattila, P., &Karjalainen, R., 2013. Stability of anthocyanins in berry juices stored at different temperatures. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31: 12-19.

Hojjatpanah, G., & Fazaeli, M., 2011, Effects of heating method and conditions on the quality attributesof black mulberry (*Morus nigra*) juice concentrate. *Food Science Technology*, 46: 956–962.

Holzwarth, M., Korhummel, S., Siekmann, T., Carle, R., & Kammerer, D.r., 2013, Influence of different pectins, process and storage conditions on anthocyaninand colour retention in strawberry jams and spreads. *Food Science*

Technology, 52: 131-138.

Hubbermann, E. M., Heins, A., Stöckmann, H., & Schwarz, K., 2006, Influence of acids, salt, sugars and hydrocolloids on the colour stability of anthocyanin rich black currant and elderberry concentrates. *Euro Food Research Technology*, 223: 83-90.

Ibarz, A., Pagan, J., & Garza, S., 1999, Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. *Journal Food Engineering*, 39: 415–422.

Izzo, M., Stahl, C., & Tuazon, M., 1995, Using cellulose and carrageenan to lower fat and calories in confections. *Food science Technology*, 6: 45–49.

Jimenez-Aguilar, D.M., Ortega-Regules, A.E., Lozada-Ramı´rez, J.D., Perez-Perez, M.C.I., Vernon-Carter, E.J., & Welti-Chanes, I., 2011, Color and chemical stability of spray-dried blueberry extract using mesquite gum as wall material. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24: 889-894.

Kalt, W., Forney, C.F., Martin, A., & Prior, R.L: 1999, Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47: 4638–4644.

Kara, S., & Erçelebi, E.A., 2013. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of Urmu mulberry (*Morus nigra* L.). *Journal of Food Engineering*, 116: 541–547.

Konczak, I., & Zhang, W., 2004, Anthocyanins-more than nature's colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004: 239-240.

Koocheki, A., Taherian, A. R., Razavi, S. M. A., T Bostan, A., 2009, Response surface methodology for optimization of extraction yield, viscosity, hue and emulsion stability of mucilage extracted from Lepidium perfoliatum seeds. *Food Hydrocolloids*, 23: 2369–2379.

Lako, J., Trenerry, V.C., Wahlqvist, M., Wattanapenpaiboon, N., Sotheeswaran, S., & Premier, R., 2007, Phytochemical flavonols, carotenoids and the antioxidant properties of a wide election of Fijian fruit, vegetables and other readily available foods. *Food Chemistry*, 101:1727–1741.

Mahdavee Khazaei, K., Jafari, S.M. Ghorbani, M., & Hemmati Kakhki, A., 2014, Application of maltodextrin and gum Arabic in microencapsulation of saffron petal's anthocyanins and evaluating their storage stability and color. *Carbohydrate Polymer*, 105: 57–62.

Maier, T., Fromm, M., Schieber, A., Kammerer, D.R., & Carle, R., 2009, Process and storage stability of anthocyanins and non-anthocyanin phenolics in pectin and gelatin gels enriched with grape pomace extracts, *Euro Food Research Technology*, 229: 949–960

Malien-Aubert, C., Dangles, O., & Amiot, M.J., 2001, Color stability of commercial anthocyanin-based extract in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra and ntermolecular copigmentation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49: 170–176.

Maskan M., 2006, Production of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice concentrate by various heating methods: color degradation and kinetics. *Journal of Food Engineering*, 72: 218–224.

Matsufuji, H., Otsuki, T., Takeda, T., Chino, M., & Takeda, M. 2003. Identification of reaction products of acylated anthocyanins from red radish with peroxyl radicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 3157–3161.

McCann, D., Barrett, A., Cooper, A., Crumpler, D., Dalen, L., Grimshaw, K., Kitchin, E., Lok, K., Porteous, L., Prince, E., Sonuga-Barke, E., Warner, J., & Stevenson, J., 2007, Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised. Double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*. 370: 1560–1567.

Ochoa, M. R., Kesseler, A. G., Vullioud, M. B., & Lozano, J. E., 1999, Physical and chemical characteristics of raspberry pulp: *storage effect on composition and color. Food Science and Technology*, 149: 149-153.

Özgen, M., Saraçolu, O., & Geçer, E.N., 2012, Antioxidant Capacity and Chemical Properties of Selected Barberry (*Berberis vulgaris* L.) Fruits. *Horticulture Environment Biotechnology*, 53: 447-451.

Patras, A., Bruntona. N.P., O'Donnellb, C., & Tiwari, B.K., 2010, Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science and Technology*, 21: 3-11.

Skerede G., 1985, Color quality of blackcurrant syrups during storage evaluated by hunter L, a, b values. J*ournal of Food Science*, 50:514–517.

Sood, P., Modgil, R., & Sood, M., 2010, Physicochemical and nutritional evaluation of indiginous wild fruit Kasmal Berberis lycium Royle. *Indian Journal natural product and resoueces*, 1: 362-366.

Vera de Rosso, V., & Mercadante, A.Z., 2007, Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8: 347–352.

Wang, W.D., & Xu, S.Y., 2007, Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering*, 82: 271–275.

Wrolstad, R.E., Durst, R.W., & Lee, J., 2005, tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science and Technology*, 16: 423–428.

Yang, Z., Han, Y., GU, Z., Fan, G. & Chen, Z., 2008, Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual colour of purple corn (*Zea mays* L.) cob. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9: 341–347.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 4, Oct- Nov 2018, p.617-628

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 4، مهر- آبان 1397، ص. 628-617

Effect of various concentrations of pectin on the color and anthocyanins stability of black barberry (*Berberis cratagina*) in the fruit pastille model system

M. Farhadi[1] Chitgar, M. Aalami[2], Y. Maghsoudlo[2], M. R. Ataroodi[3]

Received: 2014.08.23
Accepted: 2015.01.04

Introduction: Gummy candies are included in many confectionery products, such as jellies, pastilles and etc. The texture of gummy candies is achieved by using various gelling agents, such as gelatin, starch and pectin. Color is the most important quality attribute of gummy candies because it is appreciated for its intrinsic aesthetic value and also allows us to estimate food quality. Synthetic dyes have commonly been applied for food coloring purposes because of their stability against light, oxygen and heat. However, some of these synthetics have been related to toxic effects and it has been reported that their consumption affects children's behaviors. Therefore, synthetic dyes are being increasingly replaced by natural pigments. The principal groups of natural food colorants are anthocyanins, betacyanins, carotenoids, curcuminoids, and chlorophylls. Among these pigments, anthocyanins have gained growing interest because they are widely distributed pigments in nature and represent a wide range of color from red and orange to purple and blue. *Berberis b .L* (barberry) is the largest genus in the family Berberidaceae and contain about 450–500 species of deciduous or evergreen shrubs. Iran is the largest producer of barberry (*B.vulgaris*) in the world. Besides, other species in different parts of Iran, especially North Khorasan province, grow wildly. *B.cratagina* is one of the wild barberries which is known as black barberry among Iranian people. *B. cratagina* contains large amounts of anthocyanin that can be used as an alternative to synthetic colorants. However, its successful application mainly depends on the stabilization of its anthocyanins. Studies have been shown that some hydrocolloids especially pectin can enhance the stability of anthocyanins. So, the aim of this study was to evaluate the effect of different concentrations of high methyl esterified apple pectin on the degradation kinetics of monomeric anthocyanin and visual color parameters (L, a*, b* and TCD) of black barberry in a fruit pastille model system.

Material and Methods: The fruit pastille prepared according to Demars & Zeigler (2001) recipe. Six g gelatin was mixed with pectin (the amount of pectin was varied between 0.5, 1, 1.5 and 2 g) and 20 g water in a beaker. The mixture was heated and deairated in a water bath. Additionally, 30 g of sucrose, 25 g of glucose syrup (80°Brix) and 10 g of water were combined, the mixture was heated at 115°C(2 min), resulting in a total soluble solids content of 80°Brix and added to the gelatin solution. Subsequently, after cooling to 80°C the *Berberis* juice (10 g) was added to the mixture Finally, the gel solution was poured into a plastic molds, stored at 4°C for 24h and dried at 25°C until a_w=0.6. For shelf life experiments, samples were stored under dark (20±0.5°C) condition for a period of 30days. Samples were drawn at regular intervals of 6 days to quantify total anthocyanin and for color analyses. Total anthocyanin content of samples was determined by the pH differential method and color analysis was performed using computer vision. Linear regression analysis was applied using Slide write software version7.0 to obtain the kinetics parameters. All experiments were repeated at least three times and results were expressed as mean ± SD. Significant differences (α=0.05) of physicochemical properties and kinetic parameters throughout storage were determined using the Duncan's test for differences between independent samples. Data evaluation was performed using the SPSS software version16

Result and Discussion: There was a significant difference (P<0.05) in color values (L*, a*, b*, C* and h°) and anthocyanin content among sample without pectin and those of containing pectin. With increasing the amount of pectin the values of a*, L*, C* and anthocyanin content increased. During 30 days of storage in darkness (20±0.5°C), degradation of anthocyanin and color parameters of L*, a*and b* followed the first order

1. PhD graduate, Department of Food Science and Technology, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
3. Instructor, Department of Food Science and Technology, University of Ferdowsi, Mashhad, Iran.
(Corresponding Author Email: aalami@yahoo.com)

kinetics, while total color differences (ΔE*) followed the zero-order reaction kinetics. Samples with 2% pectin exhibited the best color stability. These result showed that pigment stability was enhanced through the electrostatic interactions between the anthocyanin flavylium cation and the dissociated carboxylic groups of the pectin. Due to this association anthocyanins may be prevented from water attack. However, further studies are necessary for investigation of the influence of the pectin source and pectin type on stability of B.C anthocyanins in model systems. The degradation of anthocyanins over storage time showed a positive correlation ($P<0.05$) with a*, b* values and negative correlation with L*, ΔE* parameters. This finding represents that it is feasible to predict the anthocyanin degradation during storage by measuring the visual colour changes.

Keywords: Anthocyanins, Black Barberry, Pectin, Pastilles, Color parameters